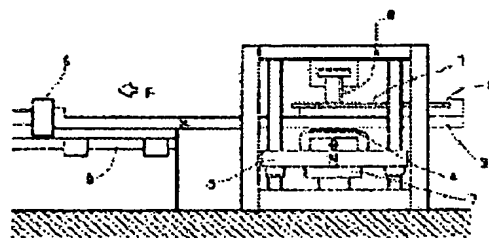


**GALVANNEALED STEEL SHEET****Publication number:** JP2002302753**Publication date:** 2002-10-18**Inventor:** TAIRA SHOICHIRO; SUGIMOTO YOSHIHARU; INAGAKI JUNICHI; YAMASHITA MASAOKI; NAGOSHI MASAYASU; SATO KAORU**Applicant:** NIPPON KOKAN KK**Classification:****- international:** C23C2/40; C23C2/06; C23C28/00; C23C2/38; C23C2/06; C23C28/00; (IPC1-7): C23C2/40; C23C2/06; C23C28/00**- European:****Application number:** JP20010107059 20010405**Priority number(s):** JP20010107059 20010405[Report a data error here](#)**Abstract of JP2002302753**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a galvanized steel sheet having excellent sliding characteristics at press forming and also excellent chemical treatment properties. **SOLUTION:** In the galvanized steel sheet, an iron-zinc alloy plating layer is provided to at least one side of a steel sheet; the surface of the above plating layer has a flat zone; an oxide layer of  $\geq 10$  nm thickness is formed on the flat zone; and the ratio (atomic %) between Zn and Al in the surface layer of the above flat zone is made to 2.0-8.0. The area ratio of the above flat zone in the surface of the above iron-zinc alloy plating is made to 20-80%.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-302753

(P2002-302753A)

(43)公開日 平成14年10月18日(2002.10.18)

| (51)Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I     | テマコード*(参考) |
|--------------------------|-------|---------|------------|
| C 2 3 C                  | 2/40  | C 2 3 C | 4 K 0 2 7  |
|                          | 2/06  |         | 4 K 0 4 4  |
|                          | 28/00 | 28/00   | B          |

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2001-107059(P2001-107059)

(22)出願日 平成13年4月5日(2001.4.5)

(71)出願人 000004123

日本鋼管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(72)発明者 平 章一郎

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

本鋼管株式会社内

(72)発明者 杉本 芳春

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

本鋼管株式会社内

(74)代理人 100116230

弁理士 中濱 泰光

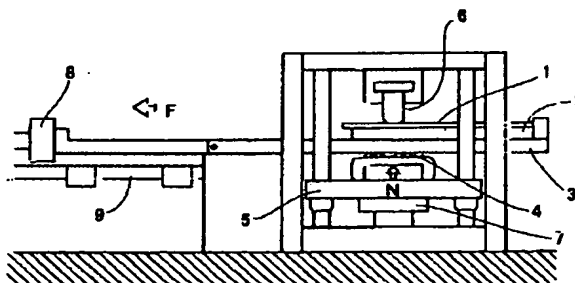
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 合金化溶融亜鉛めっき鋼板

(57)【要約】

【課題】 プレス成形時の摺動性に優れ、さらに化成処理性にも優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板を提供する。

【解決手段】 鉄-亜鉛合金めっき層を少なくとも鋼板の片面に有し、かつ前記めっき層の表面に平坦部を有し、その平坦部に厚さ10nm以上の酸化物層が形成され、かつ前記平坦部表層におけるZn/Al比(at%)が2.0以上、8.0以下である合金化溶融亜鉛めっき鋼板。前記鉄-亜鉛合金めっき表面における前記平坦部の面積率が20〜80%である。



(2) 002-302753 (P2002-302753A)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 鉄-亜鉛合金めっき層を少なくとも鋼板の片面に有し、かつ前記めっき層の表面に平坦部を有し、その平坦部に厚さ10nm以上の酸化物層が形成され、かつ前記平坦部表面におけるZn/Al比(at%)が2.0以上、8:0以下であることを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項2】 鉄-亜鉛合金めっき表面における前記平坦部の面積率が20〜80%であることを特徴とする請求項1に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、プレス成形時における摺動性に優れ、しかも化成処理性にも優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】合金化溶融亜鉛めっき鋼板は亜鉛めっき鋼板と比較して溶接性および塗装性に優れることから、自動車車体用途を中心に広範な分野で広く利用されている。そのような用途での合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、プレス成形を施されて使用に供される。しかし、合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、冷延鋼板に比べてプレス成形性が劣るという欠点を有する。これはプレス金型での合金化溶融めっき鋼板の摺動抵抗が冷延鋼板に比べて大きいことが原因である。すなわち、金型とビードでの摺動抵抗が大きい部分で合金化溶融亜鉛めっき鋼板がプレス金型に流入しにくくなり、鋼板の破断が起こりやすい。

【0003】合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、鋼板に亜鉛めっきを施した後、加熱処理を行い、鋼板中のFeとめっき層中のZnが拡散する合金化反応が生じることにより、Fe-Zn合金相を形成させたものである。このFe-Zn合金相は、通常、 $\Gamma$ 相、 $\delta_1$ 相、 $\delta_2$ 相からなる皮膜であり、Fe濃度が低くなるに従い、すなわち、 $\Gamma$ 相→ $\delta_1$ 相→ $\delta_2$ 相の順で、硬度ならびに融点が低下する傾向がある。このため、摺動性の観点からは、高硬度で、融点が高く凝着の起こりにくい高Fe濃度の皮膜が有効であり、プレス成形性を重視する合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、皮膜中の平均Fe濃度を高めに製造されている。

【0004】しかしながら、高Fe濃度の皮膜では、めっき-鋼板界面に硬くて脆い $\Gamma$ 相が形成されやすく加工時に、界面から剥離する現象、いわゆるパウダリングが生じ易い問題を有している。このため、特開平1-319661号公報に示されているように、摺動性と耐パウダリング性を両立するために、上層に硬質のFe-Zn合金を電気めっきなどの手法により第二層を付与する方法がとられている。

【0005】亜鉛系めっき鋼板使用時のプレス成形性を向上させる方法としては、この他に、高粘度の潤滑油を塗布する方法が広く用いられている。しかし、この方法では、潤滑油の高粘性のために塗装工程で脱脂不良によ

る塗装欠陥が発生したり、また、プレス時の油切れにより、プレス性能が不安定になる等の問題がある。従って、合金化溶融亜鉛めっき自身のプレス成形性が改善されることが強く要請されている。

【0006】上記の問題を解決する方法として、特開昭53-60332号公報および特開平2-190483号公報には、亜鉛系めっき鋼板の表面に電解処理、浸漬処理、塗布酸化処理、または加熱処理を施すことにより、ZnOを主体とする酸化膜を形成させて溶接性、または加工性を向上させる技術を開示している。

【0007】特開平4-88196号公報は、亜鉛系めっき鋼板の表面に、リン酸ナトリウム5〜60g/lを含みpH2〜6の水溶液にめっき鋼板を浸漬するか、電解処理を行う、または、上記水溶液を塗布することにより、P酸化物を主体とした酸化膜を形成して、プレス成形性及び化成処理性を向上させる技術を開示している。

【0008】特開平3-191093号公報は、亜鉛系めっき鋼板の表面に電解処理、浸漬処理、塗布処理、塗布酸化処理、または加熱処理により、Ni酸化物を生成させることにより、プレス成形性及び化成処理性を向上させる技術を開示している。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の先行技術を合金化溶融亜鉛めっき鋼板に適用した場合、プレス成形性の改善効果を安定して得ることはできない。本発明者らは、その原因について詳細な検討を行った結果、合金化溶融亜鉛めっき鋼板はAl酸化物が存在することにより表面の反応性が劣ること、及び表面の凹凸が大きいたことが原因であることを見出した。即ち、先行技術を合金化溶融亜鉛めっき鋼板に適用した場合、表面の反応性が低いため、電解処理、浸漬処理、塗布酸化処理及び加熱処理等を行っても、所定の皮膜を表面に形成することは困難であり、反応性の低い部分、すなわち、Al酸化物量が多い部分では膜厚が薄くなってしまふ。また、表面の凹凸が大きいたため、プレス成型時にプレス金型と直接接触するのは表面の凸部となるが、凸部のうち膜厚の薄い部分と金型との接触部での摺動抵抗が大きくなり、プレス成形性の改善効果が十分には得られない。

【0010】本発明は上記の問題点を改善し、プレス成形時の摺動性に優れ、さらに化成処理性にも優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく、鋭意研究を重ねた結果、合金化溶融亜鉛めっき鋼板表面に存在する平坦部表面の酸化物層厚さおよび酸化物形状を適正化することにより、安定して優れたプレス成形性が得られるとともに、化成処理性にも優れることを知見した。

【0012】合金化溶融亜鉛めっき鋼板表面の上記平坦部は、周囲と比較すると凸部として存在する。プレス成

(3) 002-302753 (P2002-302753A)

形時に実際にプレス金型と接触するのは、この平坦部が主体となるため、この平坦部における摺動抵抗を小さくすれば、プレス成形性を安定して改善することができる。この平坦部における摺動抵抗を小さくするには、めっき層と金型との凝着を防ぐのが有効であり、そのためには、めっき層の表面に、硬質かつ高融点の皮膜を形成することが有効である。この観点から検討を進めた結果、平坦部表層の酸化物層厚さを制御することが有効であることを見出した。

【0013】一方、このような酸化物層は化成処理皮膜の形成を抑制するため、プレス成形性の確保のために厚い酸化物層を形成させた場合には、化成処理の前処理として酸化物層を除去し活性化するのに長時間を有し、実用上には問題となる。しかしながら、平坦部表層に厚い酸化膜を形成させた場合においても、酸化物層に凹凸が存在すると、酸化膜厚の薄い凹部が化成処理皮膜形成の核となるため、化成処理性にも優れる。

【0014】このように、酸化物層の凸部での効果によりプレス成形性が向上し、さらに酸化物層の凹部の効果により、化成処理性への悪影響のない合金化溶融亜鉛めっき鋼板を得ることができる。また、この酸化物層の凹凸の指標としては、めっき表面でのZn/Al濃度比を用いることができ、この値には適正值が存在することを知見した。

【0015】本発明は、以上の知見に基いてなされたものであり、第1発明は、鉄-亜鉛合金めっき層を少なくとも鋼板の片面に有し、かつ前記めっき層の表面に平坦部を有し、その平坦部に厚さ10nm以上の酸化物層が形成され、かつ前記平坦部表層におけるZn/Al比(at%)が2.0以上、8.0以下であることを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板を提供する。

【0016】第2発明は、第1発明において、鉄-亜鉛合金めっき表面における前記平坦部の面積率が20~80%であることを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板を提供する。

【0017】

【発明の実施の形態】合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造の際には、鋼板に溶融亜鉛めっきを施した後に、さらに加熱し合金化処理が施されるが、この合金化処理時の鋼板-めっき界面の反応性の差により、合金化溶融亜鉛めっき鋼板表面には凹凸が存在する。しかしながら、合金化処理後には、通常、材質確保のために調質圧延が施され、この調質圧延時のロールとの接触により、めっき表面は平滑化され凹凸が緩和される。従って、プレス成型時には、金型がめっき表面の凸部を押しつぶすのに必要な力が低下し、摺動特性を向上させることができる。

【0018】合金化溶融亜鉛めっき鋼板表面の平坦部は、プレス成形時に金型が直接接触する部分であるため、金型との凝着を防止する硬質かつ高融点の物質が存在することが、摺動性の向上には重要である。この点で

は、表層に $\delta$ 相を含まない $\delta_1$ 単相の皮膜とすると、摺動性の向上には効果的であるが、表層が完全に $\delta_1$ 相となるためには、皮膜中のFe濃度が高くなるよう合金化処理を施さなければならず、この結果、めっき-鋼板界面には、硬質で脆い $\Gamma$ 相が厚く生成し、プレス成形の際にパウダリングを生じやすい問題がある。一方、パウダリングを防止するために、 $\Gamma$ 相が薄くなるような合金化処理を施すと、表層には $\delta$ 相が残存し、摺動性に劣る問題がある。

【0019】この観点から、本発明で用いる合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき皮膜のFe濃度及びAl濃度については特に規定しないが、めっき層としては、主として $\delta_1$ 相からなり、更に $\delta$ 相を含んでいる構造が理想的である。

【0020】一方、表層に酸化物層を存在させることは、 $\delta$ 相が残存する皮膜でも、酸化物層が金型との凝着を防止するため、摺動特性の向上に有効である。更に、めっき皮膜表面に $\delta$ 相が存在すると、表面の反応性が高まるため、表面が $\delta_1$ 単相の場合と比較して、平坦部に効果的に酸化物層を生成させることができる。

【0021】実際のプレス成形時には、表層の酸化物は摩耗し、削り取られるため、金型と被加工材の接触面積が大きい場合には、十分に厚い酸化膜の存在が必要である。しかしながら、めっき表面には合金化処理時の加熱により酸化物層が形成されており、調質圧延などの方法により平坦化された際に、一部破壊されているものの、大部分が残存しているため、表面の反応性が十分ではなく、その後の酸化処理により所定の酸化膜厚を得ることは困難である。そこで、表層に残存した酸化膜を除去することにより、表面を活性化でき、その後の酸化処理で十分に厚い酸化物層を付与することができるため、良好な摺動性を得ることができる。

【0022】ここで、表層に $\delta$ 相が残存する皮膜であるか否かについてはX線回折あるいはめっき表面のSEM像を撮影した写真より判断することができる。すなわち、めっき表面のX線回折ピークの中から、 $d=1.900\text{ \AA}$  ( $\delta$ 相)、および $d=1.990\text{ \AA}$  ( $\delta_1$ 相)に対するピーク強度からそれぞれバックグラウンド値を引いたものの比率( $\delta/\delta_1$ )が0.2以上であれば $\delta$ 相が残存する皮膜、0.2未満であれば $\delta$ 相が残存しない皮膜とみなすことができる。まためっき表面のSEM像より形状が柱状晶であるものを $\delta$ 相として、写真全体に対すると相の割合(面積率)が10%以上のものを $\delta$ 相が残存する皮膜、10%未満のものを $\delta$ 相が残存しない皮膜とみなすことができる。なお、調質圧延などによりつぶされた部分がめっき表面に存在する場合は、形状より判断することが困難であるため、このような部分はあらかじめ除外して面積率の計算を行うこととする。

【0023】本発明における酸化物層とは、Zn、Fe、Al及びその他の金属元素の1種以上の酸化物及び/又は水酸

(4) 002-302753 (P2002-302753A)

化物などからなる層のことである。

【0024】めっき表面の平坦部における酸化物層の厚さを10nm以上とすることにより、良好な摺動性を示す合金化溶融亜鉛めっき鋼板が得られるが、酸化物層の厚さを20nm以上とするとより効果的である。これは、金型と被加工物の接触面積が大きくなるプレス成形加工において、表面の酸化物層が摩耗した場合でも残存し、摺動性の低下を招くことがないためである。

【0025】さらに、上記酸化物層について詳細な調査を行ったところ、本発明者らは、酸化物層の表面形状には凹凸が存在することを見出した。すなわち、Zn系酸化物層には微細な隙間が存在し、その隙間上には薄いAl系酸化物層が残存しており、このような酸化物層を有する合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、化成処理性にも優れ有利であることが明らかになった。このメカニズムは以下のように考えることができる。

【0026】通常、めっき表面に均一な酸化物層が形成されていると、化成処理液とZnとの反応が阻害され、均一な化成処理皮膜を形成できないため、化成処理時には、酸化物層をできるだけ除去する前処理に長時間を有する。これに対して、前記のような酸化膜厚の薄い凹部が存在すると、この凹部については通常の条件下で酸化物層を除去することができ、この部分を起点として化成処理皮膜を形成することができる。また、このような凹凸のある酸化物層は、凹部においてプレス油を保持する効果があるため、プレス成形性の向上効果も得られると考えられる。

【0027】以上の観点から、さらに調査を行ったところ、めっき表面におけるZn/Al濃度比が、表面の酸化物の凹凸と密接な関係があることが明らかになった。すなわち、表面にZn系酸化物層が均一に形成され凹部が少ないと、凹部に存在するAl系酸化物層を検出できず、Zn/Al濃度比が大きくなる。これに対して、凹部が多く存在する酸化物層が形成されると、表面ではAl系酸化物層が多く検出され、Zn/Al濃度比が小さくなる。そこで、種々の合金化溶融亜鉛めっき鋼板を詳細に調査し、プレス成形性と化成処理性を満足するには、めっき表面のZn/Al濃度比(at%)が2.0以上8.0以下の範囲にあることが必要であることを見出した。これは、Zn/Al濃度比が2.0未満であると酸化物層がまばらでプレス成形性の改善効果が見られず、また8.0を超えると緻密な酸化物層が形成され、化成処理性に悪影響が及ぼされるためである。

【0028】一方、このように凹凸が存在する酸化物層により、厚い酸化物層が形成されても化成処理皮膜を均一に形成できるが、酸化物層の厚さが200nmを超えると、凹凸のある酸化物が形成されていても表面の反応性が極端に低下し、化成処理皮膜を形成するのが困難になるため、200nm以下とするのが望ましい。

【0029】このような凹凸の存在する酸化物層は、例えば、合金化処理後の溶融亜鉛めっき鋼板を酸性溶液に

浸漬し、水洗を施すまでの乾燥時間を制御することにより形成できるが、最終的にめっき表面でのZn/Al濃度比が本発明で規定した範囲内にあるような凹凸のある酸化物層が形成されていればよく、その手法に制限はない。

【0030】なお、平坦部表面の酸化物層の厚さは、Arイオンスパッタリングと組み合わせたオージェ電子分光(AES)により求めることができる。この方法においては、所定厚さまでスパッタした後、測定対象の各元素のスペクトル強度から相対感度因子補正により、その深さでの組成を求めることができる。酸化物または水酸化物に起因するOの含有率は、ある深さで最大値となった後(これが最表面の場合もある)、減少し、一定となる。Oの含有率が最大値より深い位置で、最大値と一定値との和の1/2となる深さを、酸化物の厚さとする。同時に、ZnおよびAlの含有率についても、深さ方向の分析を行い、表面での濃度(at%)、すなわちスパッタ時間0秒の段階での濃度を測定し、この測定値をもとに比率を計算することによりZn/Al濃度比が得られる。

【0031】ここで、めっき表面における平坦部の面積率は、20~80%とするのが望ましい。20%未満では、平坦部を除く部分(凹部)での金型との接触面積が大きくなり、実際に金型に接触する面積のうち、酸化物厚さを確実に制御できる平坦部の面積率が小さくなるため、プレス成形性の改善効果が小さくなる。また、平坦部を除く部分は、プレス成型時にプレス油を保持する役割を持つ。従って、平坦部を除く部分の面積率が20%未満になると(平坦部の面積率が80%を超えると)プレス成形時に油切れを起こしやすくなり、プレス成形性の改善効果が小さくなる。

【0032】なお、めっき表面の平坦部は、光学顕微鏡あるいは走査型電子顕微鏡等で表面を観察することで容易に識別可能である。めっき表面における平坦部の面積率は、上記顕微鏡写真を画像解析することにより求めることができる。

【0033】本発明に係る合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造するに関しては、めっき浴中にAlが添加されていることが必要であるが、Al以外の添加元素成分は特に限定されない。すなわち、Alの他に、Pb、Sb、Si、Sn、Mg、Mn、Ni、Ti、Li、Cuなどが含有または添加されていても、本発明の効果が損なわれるものではない。

【0034】また、酸化処理などに使用する処理液中に不純物が含まれることにより、P、S、N、B、Cl、Na、Mn、Ca、Mg、Ba、Sr、Siなどが酸化物層中に取り込まれても、本発明の効果が損なわれるものではない。

【0035】

【実施例】次に、本発明を実施例により更に詳細に説明する。

(実施例1) 板厚0.8mmの冷延鋼板上に、常法の合金化溶融亜鉛めっき皮膜を形成し、さらに調質圧延を行った。この際に、合金化条件を変更することで表面のZn/Al

(5) 002-302753 (P2002-302753A)

比率を変化させ、調質圧延の圧下荷重を変化させることで、表面における平坦部面積率を変化させた。引き続き、50℃、pH2.0の硫酸酸性溶液に浸漬し、しばらく放置した後、水洗することにより、平坦部の表層に酸化物層を形成させる処理を行った。この際、放置時間を種々変化させて、酸化物層の凹凸割合（＝めっき表面のZn/Al濃度比）および酸化膜厚を調整した。また上記処理前にはpH12の水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、合金化処理時の加熱により生成した酸化物層を除去した。

【0036】次いで、上記方法で作製した供試材について、めっき皮膜中のFe含有率、 $\delta$ 値、 $\delta$ 相面積率、平坦部面積率、プレス成形性試験、化成処理性の評価、ならびに酸化物層の厚さ、めっき表面のZn/Al濃度比の測定を行った。プレス成形性試験、化成処理性の評価、ならびに酸化物層の厚さ、めっき表面のZn/Al濃度比の測定は次のようにして行った。

【0037】(1)プレス成形性評価試験（摩擦係数測定試験）

プレス成形性を評価するために、各供試材の摩擦係数を以下のようにして測定した。図1は、摩擦係数測定装置を示す概略正面図である。同図に示すように、供試材から採取した摩擦係数測定用試料1が試料台2に固定され、試料台2は、水平移動可能なスライドテーブル3の上面に固定されている。スライドテーブル3の下面には、これに接したローラ4を有する上下動可能なスライドテーブル支持台5が設けられ、これを押し上げることにより、ビード6による摩擦係数測定用試料1への押付け荷重Nを測定するための第1ロードセル7が、スライドテーブル支持台5に取付けられている。上記押付け力を作用させた状態でスライドテーブル3を水平方向へ移動させるための摺動抵抗力Fを測定するための第2ロードセル8が、スライドテーブル3の一方の端部に取付けられている。なお、潤滑油として、日本パーカライジング社製ノックスラスト550HNを試料1の表面に塗布して試験を行った。

【0038】図2、3は使用したビードの形状・寸法を示す概略斜視図である。ビード6の下面が試料1の表面に押し付けられた状態で摺動する。図2に示すビード6の形状は幅10mm、試料の摺動方向長さ12mm、摺動方向両端の下部は曲率4.5mmRの曲面で構成され、試料が押し付けられるビード下面は幅10mm、摺動方向長さ3mmの平面を有する。図3に示すビード6の形状は幅10mm、試料の摺動方向長さ69mm、摺動方向両端の下部は曲率4.5mmRの曲面で構成され、試料が押し付けられるビード下面は幅10mm、摺動方向長さ60mmの平面を有する。

【0039】摩擦係数測定試験は下に示す2条件で行った。

【条件1】図2に示すビードを用い、押し付け荷重N：400kgf、試料の引き抜き速度（スライドテーブル3の水平移動速度）：100cm/minとした。

【条件2】図3に示すビードを用い、押し付け荷重N：400kgf、試料の引き抜き速度（スライドテーブル3の水平移動速度）：20cm/minとした。供試材とビードとの間の摩擦係数 $\mu$ は、式： $\mu=F/N$ で算出した。

【0040】なお、摩擦係数測定結果をもとに、条件1の摩擦係数が、Fe濃度50%のFe-Zn合金電気めっきを合金化溶融亜鉛めっき上層に施した二層めっき材レベル（ $\mu=0.140$ 未満）であり、しかも条件2の摩擦係数が二層めっき材に近いレベル（ $\mu=0.200$ 未満）が得られたものを○、それより高い摩擦係数を示したものを×と評価した。

【0041】(2)化成処理性試験

各供試体を、自動車塗装下地用の浸漬型リン酸亜鉛処理液（日本パーカライジング社製PBL3080）で通常の条件で処理し、その表面にリン酸亜鉛皮膜を形成させた。このように形成されたリン酸亜鉛皮膜の結晶状態を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察し、均一に皮膜が形成されているものを○、皮膜にスケが確認され不均一であるものを×と判定した。

【0042】(3)酸化物層の厚さ及びめっき表面のZn/Al濃度比の測定

オージェ電子分光（AES）により平坦部の各元素の含有率（at%）を測定し、引き続き所定の深さまでArスパッタリングした後、AESによりめっき皮膜中の各元素の含有率の測定を行い、これを繰り返すことにより、深さ方向の各元素の組成分布を測定した。酸化物、水酸化物に起因するOの含有率はある深さで最大となった後、減少し一定となる。Oの含有率が、最大値より深い位置で、最大値と一定値との和の1/2となる深さを、酸化物の厚さとした。また、同様に、ZnおよびAlの含有率を深さ方向に測定した結果において、スパッタ時間0秒でのZnおよびAl濃度（at%）を用いて、めっき表面におけるZn/Al濃度比の算出を行った。なお、予備処理として30秒のArスパッタリングを行って、供試材表面のコンタミネーションレイヤーを除去した。

【0043】試験結果を表1および図4、5に示す。

【0044】

【表1】

(6) 002-302753 (P2002-302753A)

| 試料<br>No. | めっき層<br>( $\text{g/m}^2$ ) | めっき層中<br>Fe濃度(%) | $\epsilon/\delta$ | と面積率<br>(%) | 平坦部の<br>面積率(%) | 平坦部の<br>酸化膜厚(nm) | めっき表面の<br>Zn/Al濃度比(%) | 摩擦係数  |       | 化成処理性 | 備考     |
|-----------|----------------------------|------------------|-------------------|-------------|----------------|------------------|-----------------------|-------|-------|-------|--------|
|           |                            |                  |                   |             |                |                  |                       | 条件1   | 条件2   |       |        |
| 1         | 43.1                       | 8.6              | 0.477             | 31.1        | -              | -                | -                     | 0.185 | 0.249 | x     | 比較例1   |
| 2         | 48.6                       | 8.1              | 0.508             | 41.5        | 53             | 8.4              | 1.21                  | 0.180 | 0.255 | x     | 比較例2   |
| 3         | 47.1                       | 9.7              | 0.371             | 25.6        | 82             | 11.7             | 0.96                  | 0.188 | 0.254 | x     | 比較例3   |
| 4         | 43.9                       | 9.8              | 0.325             | 13.5        | 82             | 12.5             | 1.04                  | 0.195 | 0.283 | x     | 比較例4   |
| 5         | 50.4                       | 9.8              | 0.320             | 11.0        | 54             | 10.6             | 1.43                  | 0.172 | 0.246 | x     | 比較例5   |
| 6         | 45.5                       | 9.9              | 0.326             | 14.1        | 80             | 11.1             | 1.61                  | 0.184 | 0.242 | x     | 比較例6   |
| 7         | 48.7                       | 9.7              | 0.324             | 12.9        | 47             | 11.4             | 1.27                  | 0.146 | 0.232 | x     | 比較例7   |
| 8         | 47.1                       | 9.8              | 0.321             | 11.5        | 45             | 12.2             | 1.57                  | 0.148 | 0.213 | x     | 比較例8   |
| 9         | 47.1                       | 9.0              | 0.456             | 23.4        | 49             | 11.5             | 1.34                  | 0.159 | 0.228 | x     | 比較例9   |
| 10        | 45.5                       | 7.1              | 0.626             | 53.9        | 54             | 11.5             | 1.55                  | 0.157 | 0.212 | x     | 比較例10  |
| 11        | 48.7                       | 11.4             | 0.242             | 21.9        | 52             | 20.8             | 9.01                  | 0.122 | 0.187 | x     | 比較例11  |
| 12        | 48.7                       | 10.7             | 0.237             | 19.5        | 52             | 21.6             | 8.48                  | 0.121 | 0.178 | x     | 比較例12  |
| 13        | 43.9                       | 10.7             | 0.224             | 13.0        | 53             | 24.3             | 9.44                  | 0.122 | 0.175 | x     | 比較例13  |
| 14        | 48.7                       | 9.9              | 0.289             | 20.4        | 49             | 25.5             | 9.97                  | 0.123 | 0.183 | x     | 比較例14  |
| 15        | 55.2                       | 11.0             | 0.214             | 14.9        | 53             | 28.7             | 3.36                  | 0.126 | 0.183 | ○     | 本発明例1  |
| 16        | 48.7                       | 10.9             | 0.223             | 12.3        | 49             | 29.0             | 3.49                  | 0.129 | 0.177 | ○     | 本発明例2  |
| 17        | 52.0                       | 10.3             | 0.216             | 16.1        | 53             | 29.6             | 3.59                  | 0.125 | 0.173 | ○     | 本発明例3  |
| 18        | 45.5                       | 10.1             | 0.212             | 14.1        | 49             | 30.6             | 3.11                  | 0.129 | 0.188 | ○     | 本発明例4  |
| 19        | 45.5                       | 10.0             | 0.213             | 14.7        | 52             | 23.5             | 3.72                  | 0.128 | 0.177 | ○     | 本発明例5  |
| 20        | 42.2                       | 9.7              | 0.213             | 14.3        | 48             | 24.0             | 4.92                  | 0.126 | 0.185 | ○     | 本発明例6  |
| 21        | 37.4                       | 10.5             | 0.229             | 15.5        | 53             | 16.1             | 2.44                  | 0.137 | 0.180 | ○     | 本発明例7  |
| 22        | 61.7                       | 8.0              | 0.415             | 15.5        | 58             | 18.9             | 2.82                  | 0.139 | 0.179 | ○     | 本発明例8  |
| 23        | 45.5                       | 10.3             | 0.210             | 12.9        | 53             | 16.0             | 4.39                  | 0.135 | 0.194 | ○     | 本発明例9  |
| 24        | 43.9                       | 9.5              | 0.214             | 17.0        | 53             | 17.5             | 4.92                  | 0.132 | 0.188 | ○     | 本発明例10 |
| 25        | 47.1                       | 10.5             | 0.238             | 20.0        | 56             | 35.0             | 5.51                  | 0.130 | 0.181 | ○     | 本発明例11 |
| 26        | 43.9                       | 10.5             | 0.220             | 11.0        | 52             | 35.8             | 6.04                  | 0.131 | 0.176 | ○     | 本発明例12 |
| 27        | 48.7                       | 9.8              | 0.325             | 38.7        | 52             | 22.5             | 6.75                  | 0.130 | 0.189 | ○     | 本発明例13 |
| 28        | 45.5                       | 9.3              | 0.408             | 48.5        | 52             | 24.5             | 5.65                  | 0.130 | 0.167 | ○     | 本発明例14 |

【0045】表1に示すように、めっき表面のZn/Al濃度比、平坦部の酸化膜厚、平坦部面積率が本発明範囲内にある場合（本発明例1～14）には、 $\epsilon/\delta$ 値、と相面積率が高く、明らかに表層にと相が残存する皮膜でも、摩擦係数は二層めっき材なみに低い値であり、良好な摺動特

性を示し、また化成処理性も良好であった。これに対して、平坦部が形成されていない場合（比較例1）、平坦部表面の酸化物層厚さが本発明範囲内をはずれる場合（比較例2）、平坦部の酸化膜厚、および平坦部面積率が本発明範囲内に含まれていても、めっき表面のZn/Al

(7) 002-302753 (P2002-302753A)

濃度比が本発明範囲内をはずれる場合(比較例3~14)は、宿動特性および化成処理性のいずれかが劣っていた。

【0046】(実施例2)板厚0.8mmの冷延鋼板上に、常法の合金化溶融亜鉛めっき皮膜を形成し、更に調質圧延を行った。この際に、合金化条件を変更することで、表面に $\delta$ 相が存在しない皮膜を形成し、調質圧延の圧下荷重を変化させることで、表面における平坦部面積率を変化させた。引き続き、50℃、pH2.0の硫酸酸性溶液に浸漬し、しばらく放置した後、水洗することにより、平坦部の表層に酸化物層を形成させる処理を行った。この際、放置時間を種々変化させて、酸化物層の凹凸割合

(=めっき表面のZn/Al濃度比)および酸化膜厚を調整した。また上記処理前にはpH12の水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、合金化処理時の加熱により生成した酸化物層を除去した。

【0047】次いで、上記方法で作製した供試材について、実施例1と同様にして、めっき皮膜中のFe含有率、 $\delta/\delta$ 値、 $\delta$ 相面積率、平坦部面積率、プレス成形性試験、化成処理性の評価、ならびに酸化物層の厚さ、めっき表面のZn/Al濃度比の測定を行った。

【0048】試験結果を表2および図6、7に示す。

【0049】

【表2】

(8) 002-302753 (P2002-302753A)

| 試験例<br>No. | めっき層厚<br>( $\mu\text{m}$ ) | めっき層中<br>Fe濃度(%) | $\zeta/\delta$ | と相面積率<br>(%) | 平坦部の<br>面積率(%) | 平坦部の<br>酸化膜厚(mm) | めっき表面の<br>Zn/Al濃度比(at%) | 摩擦係数<br>条件1 | 摩擦係数<br>条件2 | 評価 | 化成処理性 | 備考     |
|------------|----------------------------|------------------|----------------|--------------|----------------|------------------|-------------------------|-------------|-------------|----|-------|--------|
| 1          | 45.7                       | 11.6             | 0.043          | 3.1          | -              | -                | -                       | 0.178       | 0.240       | x  | ○     | 比較例1   |
| 2          | 49.5                       | 11.1             | 0.042          | 2.9          | 55             | 7.4              | 1.13                    | 0.185       | 0.228       | x  | ○     | 比較例2   |
| 3          | 47.8                       | 9.4              | 0.155          | 8.5          | 63             | 13.0             | 1.50                    | 0.143       | 0.218       | x  | ○     | 比較例3   |
| 4          | 35.9                       | 10.5             | 0.030          | 8.2          | 58             | 13.2             | 1.52                    | 0.145       | 0.218       | x  | ○     | 比較例4   |
| 5          | 45.6                       | 9.8              | 0.044          | 7.3          | 60             | 14.0             | 1.36                    | 0.188       | 0.221       | x  | ○     | 比較例5   |
| 6          | 43.7                       | 9.8              | 0.034          | 6.9          | 60             | 14.3             | 1.36                    | 0.166       | 0.234       | x  | ○     | 比較例6   |
| 7          | 42.4                       | 9.5              | 0.057          | 8.8          | 61             | 13.1             | 1.01                    | 0.148       | 0.235       | x  | ○     | 比較例7   |
| 8          | 48.7                       | 9.5              | 0.167          | 8.5          | 59             | 13.0             | 0.79                    | 0.147       | 0.228       | x  | ○     | 比較例8   |
| 9          | 44.4                       | 11.1             | 0.027          | 2.9          | 81             | 13.0             | 1.10                    | 0.170       | 0.229       | x  | ○     | 比較例9   |
| 10         | 33.6                       | 12.3             | 0.053          | 9.8          | 57             | 13.3             | 1.23                    | 0.169       | 0.224       | x  | ○     | 比較例10  |
| 11         | 40.4                       | 11.3             | 0.027          | 6.4          | 60             | 26.3             | 8.41                    | 0.122       | 0.178       | ○  | x     | 比較例11  |
| 12         | 41.1                       | 10.9             | 0.015          | 7.3          | 56             | 32.4             | 8.85                    | 0.121       | 0.171       | ○  | x     | 比較例12  |
| 13         | 39.2                       | 12.0             | 0.058          | 7.5          | 60             | 24.2             | 10.39                   | 0.120       | 0.183       | ○  | x     | 比較例13  |
| 14         | 47.9                       | 10.9             | 0.018          | 6.2          | 59             | 30.0             | 10.92                   | 0.124       | 0.170       | ○  | x     | 比較例14  |
| 15         | 46.2                       | 11.3             | 0.017          | 7.6          | 61             | 19.4             | 2.53                    | 0.130       | 0.189       | ○  | ○     | 本発明例1  |
| 16         | 37.4                       | 12.5             | 0.042          | 6.0          | 57             | 20.4             | 2.97                    | 0.132       | 0.169       | ○  | ○     | 本発明例2  |
| 17         | 41.3                       | 11.8             | 0.037          | 5.8          | 58             | 21.8             | 3.54                    | 0.124       | 0.193       | ○  | ○     | 本発明例3  |
| 18         | 45.7                       | 11.2             | 0.023          | 5.0          | 57             | 21.5             | 2.68                    | 0.128       | 0.184       | ○  | ○     | 本発明例4  |
| 19         | 40.1                       | 12.3             | 0.032          | 6.0          | 61             | 19.8             | 3.91                    | 0.127       | 0.192       | ○  | ○     | 本発明例5  |
| 20         | 49.4                       | 10.9             | 0.007          | 6.3          | 59             | 23.2             | 4.92                    | 0.130       | 0.175       | ○  | ○     | 本発明例6  |
| 21         | 44.7                       | 10.3             | 0.097          | 6.7          | 60             | 23.7             | 4.05                    | 0.133       | 0.168       | ○  | ○     | 本発明例7  |
| 22         | 40.8                       | 11.0             | 0.111          | 3.4          | 59             | 30.6             | 3.73                    | 0.135       | 0.168       | ○  | ○     | 本発明例8  |
| 23         | 42.7                       | 10.4             | 0.037          | 6.2          | 59             | 32.1             | 3.72                    | 0.136       | 0.175       | ○  | ○     | 本発明例9  |
| 24         | 42.3                       | 10.5             | 0.103          | 3.4          | 59             | 24.0             | 4.96                    | 0.132       | 0.169       | ○  | ○     | 本発明例10 |
| 25         | 49.7                       | 9.9              | 0.096          | 4.6          | 62             | 22.9             | 3.59                    | 0.126       | 0.165       | ○  | ○     | 本発明例11 |
| 26         | 37.9                       | 11.1             | 0.104          | 3.2          | 59             | 35.1             | 3.49                    | 0.125       | 0.159       | ○  | ○     | 本発明例12 |
| 27         | 45.1                       | 10.3             | 0.103          | 4.8          | 56             | 36.1             | 3.39                    | 0.124       | 0.172       | ○  | ○     | 本発明例13 |
| 28         | 41.1                       | 10.6             | 0.092          | 4.6          | 55             | 37.8             | 3.36                    | 0.122       | 0.160       | ○  | ○     | 本発明例14 |

【0050】表2に示すように、めっき表面のZn/Al濃度比、平坦部の酸化膜厚、平坦部面積率が本発明範囲内にある場合（本発明例1～14）には、 $\zeta/\delta$ 値、と相面積率が低く表面にと相を含まない皮膜であっても、摩擦係数は二層めっき材なみに低い値であり、良好な摺動特性を

示し、また化成処理性も良好であった。これに対して、平坦部が形成されていない場合（比較例1）、平坦部表面の酸化膜厚さが本発明範囲内をはずれる場合（比較例2）、平坦部の酸化膜厚、および平坦部面積率が本発明範囲内に含まれていても、めっき表面のZn/Al濃度比

!(9) 002-302753 (P2002-302753A)

が本発明範囲内をはずれる場合（比較例3～14）は、摺動特性および化成処理性のいずれかが劣っていた。

【0051】

【発明の効果】本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、めっき層中にと相の残存有無によらず、プレス成形時の摺動抵抗が小さく、安定して優れたプレス成形性が得られるとともに、均一な化成処理皮膜の形成も可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 摩擦係数測定装置を示す概略正面図。

【図2】 図1中のビード形状・寸法を示す概略斜視図。

【図3】 図1中のビード形状・寸法を示す概略斜視図。

【図4】 実施例1に示しためっき表面のZn/Al濃度比と条件1の摩擦係数の関係を示す図。

【図5】 実施例1に示しためっき表面のZn/Al濃度比と条件2の摩擦係数の関係を示す図。

【図6】 実施例2に示しためっき表面のZn/Al濃度比と条

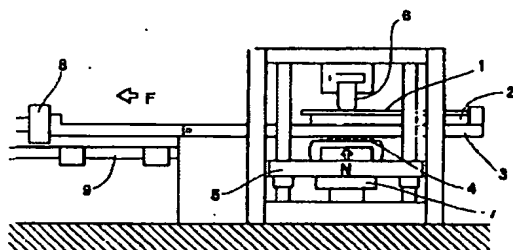
件1の摩擦係数の関係を示す図。

【図7】 実施例2に示しためっき表面のZn/Al濃度比と条件2の摩擦係数の関係を示す図。

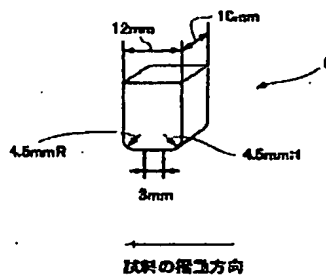
【符号の説明】

- 1 摩擦係数測定用試料
- 2 試料台
- 3 スライドテーブル
- 4 ローラ
- 5 スライドテーブル支持台
- 6 ビード
- 7 第1ロードセル
- 8 第2ロードセル
- 9 レール
- N 押付荷重
- F 摺動抵抗力
- P 引張荷重

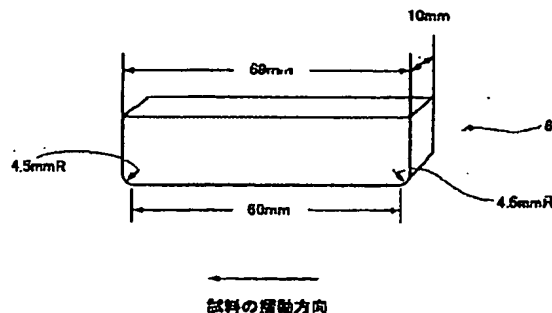
【図1】



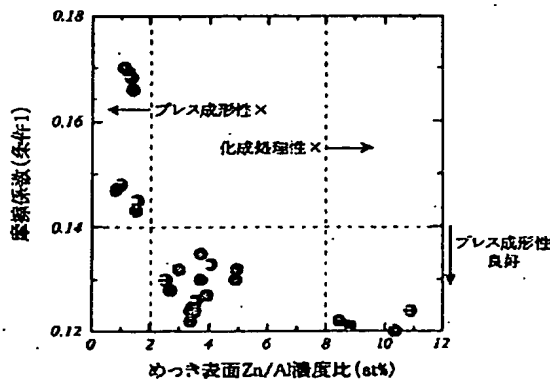
【図2】



【図3】

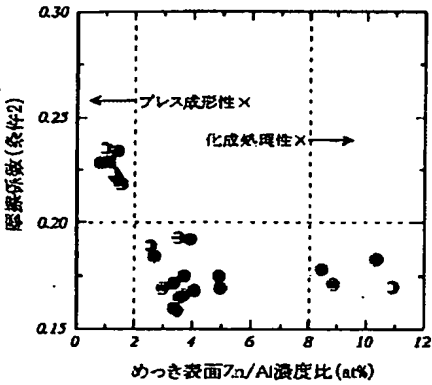


【図4】

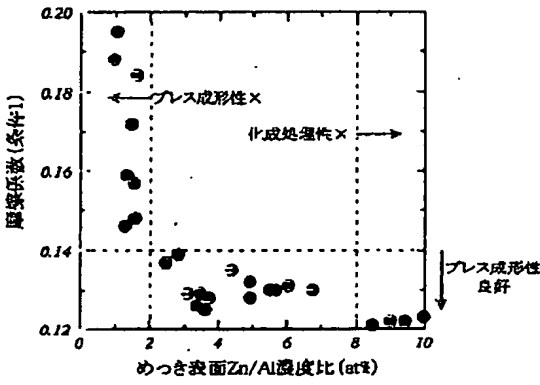


(10) 02-302753 (P2002-302753A)

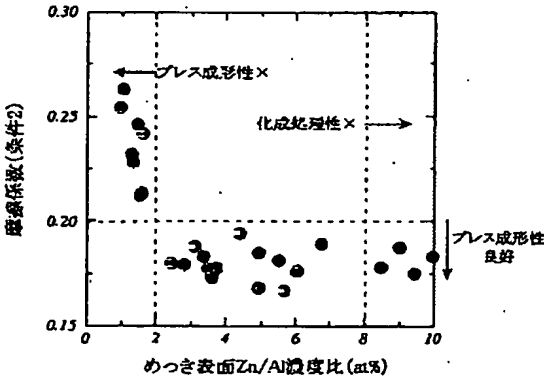
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 稲垣 淳一  
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内  
(72)発明者 山下 正明  
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内  
(72)発明者 名越 正泰  
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内

(72)発明者 佐藤 器  
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内  
Fターム(参考) 4K027 AA05 AA22 AB02 AB03 AB14  
AB22 AB26 AB36 AB37 AB44  
AC82 AC87 AE03 AE23 AE24  
4K044 AA02 AB02 BA10 BA12 BB03  
BC01 BC03 CA11 CA16 CA53